

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-44162

(P2001-44162A)

(43) 公開日 平成13年2月16日 (2001.2.16)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	7-コード (参考)
H 0 1 L 21/304	6 4 7	H 0 1 L 21/304	6 4 7 Z 4 G 0 3 5
B 0 1 F 1/00		B 0 1 F 1/00	A 4 G 0 4 2
C 0 1 B 13/10		C 0 1 B 13/10	D

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 6 頁)

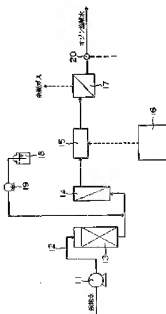
(21) 出願番号	特願平11-211250	(71) 出願人	000001063 栗田工業株式会社 東京都新宿区西新宿3丁目4番7号
(22) 出願日	平成11年7月26日 (1999.7.26)	(72) 発明者	森田 博志 東京都新宿区西新宿三丁目4番7号 栗田 工業株式会社内
		(72) 発明者	太田 裕 東京都新宿区西新宿三丁目4番7号 栗田 工業株式会社内
		(74) 代理人	100376351 弁理士 内山 克 Pターム(参考) 40035 A601 A613 40042 C01

(54) 【発明の名称】 オゾン溶解水の製造装置

(57) 【要約】

【課題】超純水中に含まれる微量のオゾン分解性物質を除去し、オゾン溶解水を長距離送給してもオゾン濃度の低下が少なく、溶解オゾンの残存率の高いオゾン溶解水を得ることができるオゾン溶解水の製造装置を提供する。

【解決手段】(A)超純水が供給される超純水供給配管、(B)超純水供給配管に連結し、超純水を酸化還元触媒と接触させる触媒反応部、(C)触媒反応部を迂回する超純水を流するバイパス、(D)ろ過装置から排出される超純水にオゾン进行溶解させるオゾン溶解装置を有することを特徴とするオゾン溶解水の製造装置。



(2)

特開2001-44162

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】(A)超純水が供給される超純水供給配管、(B)超純水供給配管に接続し、超純水を酸化還元触媒と接触させる触媒反応部、(C)触媒反応部を経た超純水をろ過する過濾装置、(D)ろ過装置から排出される超純水にオゾン进行溶解させるオゾン溶解装置を有することを特徴とするオゾン溶解水の製造装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、オゾン溶解水の製造装置に関する。さらに詳しくは、本発明は、超純水中に含まれる微量のオゾン分解性物質を除去し、オゾン溶解水を長距離輸送してもオゾン濃度の低下が少なく、溶存オゾンの残存率の高いオゾン溶解水を得ることができるオゾン溶解水の製造装置に関する。

【0002】

【従来の技術】半導体用シリコン基板、液晶用ガラス基板、フォトマスク用石英基板などの電子材料の表面から異物を除去することは、製品の品質と歩留まりを確保する上で極めて重要であり、この目的のためにウェット洗浄が広く行われている。有機物汚染や金属汚染の除去には、強い酸化力をもつ洗浄液の適用が有効であり、従来、硫酸と過酸化水素の混合液（SPM洗浄液）や、硫酸と過酸化水素と超純水の混合液（SC2洗浄液）などによる高温洗浄が採用されていた。近年、洗浄工程の簡略化、省資源化、環境化が求められるようになり、溶存オゾン濃度がppmレベル程度でありながら、極めて強い酸化力を実現して、電子材料表面の有機物汚染や金属汚染を効果的に除去するオゾン溶解水が、ウェット洗浄に変われるようになってきた。オゾン溶解水は、溶存オゾンが分解すると、単なる高濃度の水に異点に特長があるが、溶存オゾンは経時的に自己分解して酸素ガスとなるために、オゾン濃度の維持管理が困難であり、長距離配管による送給は困難とされていた。このために、オゾン溶解水は洗浄装置の近所で製造され、直ちに使用されていた。これに対し、本発明者は、先に、オゾン含有ガスと超純水とを送給配管内で混合しつつ送給することにより、オゾン濃度の低下が抑制され、長距離送給が可能となることを見だし、図1に示すオゾン溶解水の供給装置を提案した。すなわち、酸素ガス容器1と酸素ガス容器2から、無圧放電方式のオゾン発生器3に酸素ガスと微量の酸素ガスの混合ガスを送って、オゾンと酸素ガスの混合ガスを製造し、オゾン溶解装置4において、イオン交換樹脂、膜装置、紫外線照射装置などを用いて製造した超純水の中に、エジェクター、ポンプなどを用いて送り込む。オゾンと酸素ガスの混合ガスは、超純水と混合して気液混合状態となり、オゾンが水中に溶解してオゾン溶解水が生成し、さらに気液混合状態のまま気液混合体送給配管5の中を流れる。水中に溶解したオゾンは、自己分解により酸素ガスとなるが、自己分

解によるオゾンの減少分は、気相中のオゾンが水中に溶解することにより補われるので、水中のオゾン濃度はほぼ一定に保つことができ、オゾン溶解水の配管6から取り出され、気液分離されたのちユースポイント7で消費される。分岐管から取り出されなかった半分のオゾン溶解水は、気液分離器8に導き、気相と水相に分離する。次いで、オゾン分解装置9及び10において気相及び水相中のオゾンを分解したのち、気相は排ガスとして大気開放し、水相は排水として回収し、必要な処理を行って再利用する。このオゾン溶解水の供給装置によれば、オゾン溶解水を長距離送給しても、送給中におけるオゾン濃度の変動が少なく、ユースポイントにはほぼ一定した濃度のオゾン溶解水を供給することができる。しかし、この装置は、オゾン溶解水中のオゾンの自己分解による減少を気相中のオゾンの溶解により補うために、過剰のオゾンが必要である。このために、オゾン溶解水中におけるオゾンの分解が少なく、オゾン溶解水を長距離送給しても、送給中におけるオゾン濃度の低下が少なく、溶存オゾンの残存率の高いオゾン溶解水が求められるようになった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、超純水中に含まれる微量のオゾン分解性物質を除去し、オゾン溶解水を長距離輸送してもオゾン濃度の低下が少なく、溶存オゾンの残存率の高いオゾン溶解水を得ることができるオゾン溶解水の製造装置を提供することを目的としてなされたものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記の課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、オゾン溶解水の原水とする超純水中にオゾンの分解を促進する微量物質が存在し、該微量物質は、酸化還元触媒と接触させることにより、効果的に除去し得ることを発見し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、(1)(A)超純水が供給される超純水供給配管、(B)超純水供給配管に接続し、超純水を酸化還元触媒と接触させる触媒反応部、(C)触媒反応部を経た超純水をろ過する過濾装置、(D)ろ過装置から排出される超純水にオゾン进行溶解させるオゾン溶解装置を有することを特徴とするオゾン溶解水の製造装置、(4)触媒反応部の両側に、超純水送給ポンプを有する第3(3)触媒反応部のオゾン溶解水の製造装置、(5)超純水送給ポンプが、ブースターポンプである第4(4)触媒反応部のオゾン溶解水の製造装置、(6)触媒反応部が、パラジウム担持樹脂とカチオン交換樹脂とがパラジウム担持樹脂とカチオン交換樹脂



(4)

特開2001-44162

5

6

(UF)、精密ろ過膜(MF)、逆浸透膜(RO)などを  
 20 用いることができる。ろ過膜を用いて超純水をろ過  
 することにより、超純水送給ポンプ、バラジウム相持  
 槽、カチオン交換樹脂、アニオン交換樹脂などに由来す  
 る微粒子を除去し、超純水の純度を維持することが  
 できる。本発明装置においては、ろ過膜から排出され  
 る超純水に、オゾン溶解装置15において、オゾン発生  
 器16において発生させたオゾン含有ガスを供給し、オ  
 ゾンを溶解させる。使用するオゾン溶解装置に特に制限  
 はなく、例えば、フッ素樹脂製の耐オゾン性を有する  
 30 気体透過膜モジュールや、エジェクター、ガス溶解ポン  
 プなどのオゾン含有ガスを吸い込ませる装置、バブリン  
 グ装置などを挙げることができる。これらの中で、エ  
 ジェクターは装置が簡便であり好適に用いることがで  
 きる。エジェクターの後段にインラインミキサーを設け、  
 気泡の微細化を行うことにより、オゾンの溶解を促進  
 することができる。オゾン溶解装置として、エジェクター  
 やガス溶解ポンプを使用する場合には、オゾン溶解水  
 とオゾン含有ガスとの気液混合状態となるので、後段に  
 40 気液分離器17を設けて余剰ガスを分離し、気泡を含  
 まないオゾン溶解水を得ることが好ましい。オゾン溶解  
 装置と気液分離器の間に適当な容量を持たせ、運転時間  
 を与えることにより、オゾンの溶解を促進するとともに、  
 微細気泡の合を促進して気液分離を容易にすることが  
 できる。本発明装置において使用するオゾン発生器に特  
 に制限はなく、例えば、水を電解してオゾンと酸素ガス  
 の混合ガスを生成する装置、酸素ガスを原料として無  
 50 電解や溶媒電解などによりオゾンと酸素ガスの混合ガ  
 スを生成する装置などを挙げることができる。高純度の  
 オゾン溶解水を得るためには、オゾン発生器とオゾン溶  
 解装置の間に、オゾン含有ガス中の微粒子を捕捉するフ  
 ilterを設置することが好ましい。

[0008]本発明装置においては、導液槽18と薬注  
 ポンプ19を備え、ろ過装置の前段又は後段に薬液注  
 入点を設けて、酸、アルカリなどの薬液を注入するこ  
 20 とができる。薬注ポンプの代わりに、窒素ガスなどの不活性  
 ガスにより圧送することもできる。酸を注入してpHを  
 下げることにより、溶存オゾンの分解を抑制することが  
 できる。この場合、オゾン溶解装置の上流側で酸を注  
 入しておくことが、溶存オゾン濃度維持の面から好ま  
 30 い。アルカリを注入してpHを上げることにより、オゾン溶  
 解水の洗浄効果を高めることができる。アルカリとし  
 ては、例えば、アンモニア、水酸化ナトリウム、水酸化  
 カリウムなどを挙げることができる。本発明装置を用い  
 て製造されたオゾン溶解水は、配管に設けた計量20によ  
 り、溶存オゾン濃度、pHなどを測定することができる。  
 測定された溶存オゾン濃度、pHなどに基づいて、超純水  
 へのオゾン含有ガスの供給量や、薬液注入量を調整し、  
 オゾン溶解水の水質を管理することができる。本発明  
 40 装置において、オゾン溶解装置とその接続は、接続配管  
 及びガス部が、すべて耐オゾン性の材料で構成されるこ  
 とが好ましい。耐オゾン性の材料としては、例えば、フッ  
 素樹脂、石英、表面を不飽和化した樹脂などを挙げるこ  
 50 とができる。図3は、本発明装置の(A)超純水供給配管  
 の他の態様の工程系図である。本装置においては、超  
 純水貯槽21を設けるとともに、超純水供給配管12を  
 分岐して超純水返送配管22を設けている。超純水返送  
 配管を設けて超純水を超純水貯槽に返送することによ  
 り、超純水の使用量にかかわらず超純水送給ポンプ11  
 を常に一定の条件で運転することができるので、超純水  
 の使用量が変動しても供給する超純水の圧力を一定に保  
 つことができる。

[0009]図4は、本発明装置の(B)触媒反応部の他  
 の態様の工程系図である。本装置においては、触媒充  
 填塔13に、バラジウム相持槽23、カチオン交換  
 40 樹脂24及びアニオン交換樹脂25が、この順に横断状  
 で充填されている。図5は、本発明装置の(B)触媒反  
 応部の他の態様の工程系図である。本装置においては、  
 触媒充填塔が、バラジウム相持槽23と26とカチオン交  
 換樹脂とアニオン交換樹脂の併設塔27からなり、両者  
 がこの順に直列に接続されている。図6は、本発明装置  
 の(D)オゾン溶解装置の他の態様の工程系図である。  
 本装置においては、超純水とオゾン含有ガスがエジェ  
 50 クター28において直接接触し、インラインミキサー29  
 においてオゾン含有ガスが微細な気泡となって超純水中  
 に分散し、溶解促進剤気液混合液230に溜留してオ  
 ゾンの溶解が進むとともに、微細に分散した気泡が再び  
 合して大きい気泡となり、気液分離器17において余  
 剰ガスが分離され、気泡を含まないオゾン溶解水が得  
 られる。図7は、本発明装置の(D)オゾン溶解装置の他  
 の態様の工程系図である。本装置においては、耐オゾン  
 性を有するフッ素樹脂製の気体透過膜31を備えた気体  
 透過膜モジュール32が用いられ、オゾン含有ガスは気  
 体透過膜を介して超純水中に溶解する。本発明のオゾン  
 溶解水の製造装置を用いることにより、超純水中に含ま  
 れるオゾンの分解を促進する微量物質を除去し、ポン  
 プ、触媒相持槽、イオン交換樹脂などから発生する可  
 60 能性のあるイオンや微粒子も除去することができる  
 ので、オゾン溶解水を長距離送給してもオゾン濃度の低下  
 が少なく、溶存オゾンの残存率が高く、イオンや微粒子  
 などを含まない高い水質のオゾン溶解水を得ることが  
 できる。

[0010]

【実施例】以下に、実施例を挙げて本発明をさらに詳細  
 に説明するが、本発明はこれらの実施例によりなら限  
 5 定されるものではない。

比較例1

従来より、紫外線照射装置、浸漬式イオン交換樹脂塔及  
 び陽イオン交換樹脂を備えたサブリシステムを用いて、T O C  
 60 濃度2.0  $\mu\text{g/L}$ の一次純水1.0  $\text{m}^3/\text{h}$ を処理

(5)

特開2001-44162

7

8

して、T O C 濃度  $0.5 \mu\text{g}/\text{リットル}$  の超純水を得ていた。紫外線照射装置（日本フットサイエンス（株）、AUV-4800TC）は、紫外線ランプ24本を備えたもので、全消費電力4kWである。また、固定式イオン交換樹脂層は、強塩基性アニオン交換樹脂（ダウエックス（株）、550A）65リットルと弱酸性カチオン交換樹脂（ダウエックス（株）、650C）35リットルを充填したものである。この超純水のうち  $1 \text{ m}^3/\text{h}$  をオゾン溶解水用に分岐し、酸素ガスの無内放電方式で製造したオゾン濃度  $160 \text{ g}/\text{m}^3$  のオゾン含有ガス125リットル/h、すなわちオゾンとして  $20 \text{ g}/\text{h}$  をエジェクターを介して供給し、オゾン溶解水を製造した。エジェクターから50mの離れた位置でオゾン溶解水送給配管からオゾン溶解水をサンプリングし、そのオゾン濃度を測定したところ  $5 \text{ mg}/\text{リットル}$  であった。

## 実施例1

固定式イオン交換樹脂層の最上部に、パラジウム1重量%担持アニオン交換樹脂8リットル、すなわち、増量としてイオン交換樹脂の5%分を積んだ以外は、比較例1と同じ操作を行った。得られた超純水のT O C 濃度は  $0.5 \mu\text{g}/\text{リットル}$  で、比較例1と同じであった。エジェクターから50mの離れた位置でサンプリングしたオゾン溶解水のオゾン濃度は、 $9 \text{ mg}/\text{リットル}$  であった。

## 実施例2

超純水をオゾン溶解水用に  $1 \text{ m}^3/\text{h}$  分岐した分岐点の下流側に、実施例1と同じパラジウム1重量%担持アニオン交換樹脂1リットルを充填したパラジウム担持樹脂塔と併外る過熱室を並置して超純水を過熱した以外は、比較例1と同じ操作を行った。エジェクターから50mの離れた位置でサンプリングしたオゾン溶解水のオゾン濃度は、 $10 \text{ mg}/\text{リットル}$  であった。比較例1及び実施例1～2の結果から、オゾン溶解装置の前後にパラジウム担持アニオン交換樹脂を充填した触媒反応部を設け、超純水をパラジウム担持アニオン交換樹脂と接触させ、触媒反応部を経た超純水をろ過膜を用いてろ過することにより、高い水質のオゾン溶解水が得られ、このオゾン溶解水は長距離送給してもオゾン溶解水中におけるオゾンの分解が抑制され、オゾンの残存率が高いことが分かる。

【0011】

【発明の効果】本発明のオゾン溶解水の製造装置を用いることにより、超純水中に含まれるオゾンの分解を促進する微量物質を除去し、ポンプ、触媒担持樹脂、イオン交換樹脂などから発生するイオンや微粒子を除去することができるので、オゾン溶解水を長距離送給してもオゾン濃度の低下が少なく、溶存オゾンの残存率が高く、イオンや微粒子などを含まない高い水質のオゾン溶解水を得ることができる。また、オゾン溶解水の製造に必要なオゾンの量を節減することができる。

10

20

30

40

50

## 【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、オゾン溶解水をオゾン含有ガスとの気液混合状態で送給するオゾン溶解水供給装置の工程系統図である。

【図2】図2は、本発明装置の一連の工程系統図である。

【図3】図3は、本発明装置の(A)超純水供給配管の他の線図の工程系統図である。

【図4】図4は、本発明装置の(B)触媒反応部の他の線図の工程系統図である。

【図5】図5は、本発明装置の(B)触媒反応部の他の線図の工程系統図である。

【図6】図6は、本発明装置の(D)オゾン溶解装置の他の線図の工程系統図である。

【図7】図7は、本発明装置の(D)オゾン溶解装置の他の線図の工程系統図である。

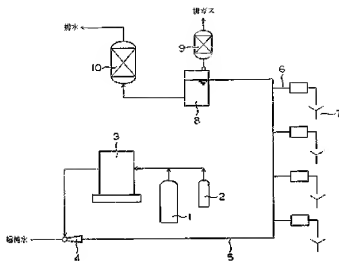
## 【符号の説明】

- 1 酸素ガス容器
- 2 窒素ガス容器
- 3 オゾン発生器
- 4 オゾン溶解装置
- 5 気液混合流体送給配管
- 6 分岐管
- 7 ユースポイント
- 8 気液分離器
- 9 オゾン分解装置
- 10 オゾン分解装置
- 11 超純水送給ポンプ
- 12 超純水供給配管
- 13 触媒反応部
- 14 る過熱室
- 15 オゾン溶解装置
- 16 オゾン発生器
- 17 気液分離器
- 18 葉流槽
- 19 葉流ポンプ
- 20 計器
- 21 超純水貯槽
- 22 超純水送給配管
- 23 パラジウム担持樹脂
- 24 カチオン交換樹脂
- 25 アニオン交換樹脂
- 26 パラジウム担持樹脂塔
- 27 便所塔
- 28 エジェクター
- 29 インラインミキサー
- 30 溶媒促進剤混合一促進部
- 31 気体透過膜
- 32 気体透過膜モジュール

(6)

特開2001-44162

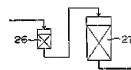
【図1】



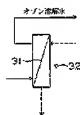
【図4】



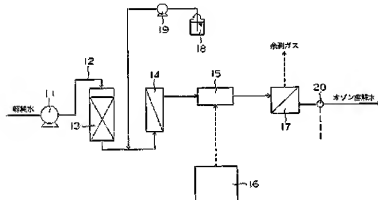
【図5】



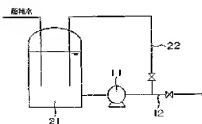
【図7】



【図2】



【図3】



【図6】

